



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|   |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
|---|------------------------|--|-------------|----------------|------------|------------------------|--|--|---------------|--|--|--|--|--|---|--|--------|---------|
| (51) 国際特許分類 5<br><b>C22C 13/00, 11/06, 5/04, C23C 30/00, B23K 1/20, H05K 3/42</b>   | A1                     | (11) 国際公開番号<br><b>WO 94/18350</b><br><br>(43) 国際公開日<br>1994年8月18日 (18.08.94) |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| <table border="0"> <tr> <td>(21) 国際出願番号</td> <td>PCT/JP93/00129</td> </tr> <tr> <td>(22) 国際出願日</td> <td>1993年2月3日 (03. 02. 93)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>株式会社 ワールドメタル (WORLD METAL CO., LTD.) [JP/JP]<br/>〒536 大阪府大阪市城東区東中浜3丁目2番24号 Osaka, (JP)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(72) 発明者; および</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br/>上田重昭 (UEDA, Shigeaki) [JP/JP]<br/>〒575 大阪府四條畷市岡山5丁目4番20号 Osaka, (JP)<br/>林田英徳 (HAYASHIDA, Hidenori) [JP/JP]<br/>〒569 大阪府高槻市東天川3丁目10番1号 Osaka, (JP)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(74) 代理人<br/>弁理士 田治米登, 外 (TAJIME, Noboru et al.)<br/>〒214 神奈川県川崎市多摩区三田1丁目26-28<br/>ニューウェル生田ビル502号室 Kanagawa, (JP)</td> </tr> <tr> <td colspan="2">(81) 指定国<br/>AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許),<br/>DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許),<br/>GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許),<br/>JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許),<br/>PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.</td> </tr> <tr> <td>添付公開書類</td> <td>国際調査報告書</td> </tr> </table>   |                        |  | (21) 国際出願番号 | PCT/JP93/00129 | (22) 国際出願日 | 1993年2月3日 (03. 02. 93) | (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>株式会社 ワールドメタル (WORLD METAL CO., LTD.) [JP/JP]<br>〒536 大阪府大阪市城東区東中浜3丁目2番24号 Osaka, (JP) |  | (72) 発明者; および |  | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>上田重昭 (UEDA, Shigeaki) [JP/JP]<br>〒575 大阪府四條畷市岡山5丁目4番20号 Osaka, (JP)<br>林田英徳 (HAYASHIDA, Hidenori) [JP/JP]<br>〒569 大阪府高槻市東天川3丁目10番1号 Osaka, (JP) |  | (74) 代理人<br>弁理士 田治米登, 外 (TAJIME, Noboru et al.)<br>〒214 神奈川県川崎市多摩区三田1丁目26-28<br>ニューウェル生田ビル502号室 Kanagawa, (JP) |  | (81) 指定国<br>AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許),<br>DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許),<br>GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許),<br>JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許),<br>PT (欧州特許), SE (欧州特許), US. |  | 添付公開書類 | 国際調査報告書 |
| (21) 国際出願番号   | PCT/JP93/00129         |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (22) 国際出願日  | 1993年2月3日 (03. 02. 93) |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br>株式会社 ワールドメタル (WORLD METAL CO., LTD.) [JP/JP]<br>〒536 大阪府大阪市城東区東中浜3丁目2番24号 Osaka, (JP)  |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (72) 発明者; および   |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br>上田重昭 (UEDA, Shigeaki) [JP/JP]<br>〒575 大阪府四條畷市岡山5丁目4番20号 Osaka, (JP)<br>林田英徳 (HAYASHIDA, Hidenori) [JP/JP]<br>〒569 大阪府高槻市東天川3丁目10番1号 Osaka, (JP)  |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (74) 代理人<br>弁理士 田治米登, 外 (TAJIME, Noboru et al.)<br>〒214 神奈川県川崎市多摩区三田1丁目26-28<br>ニューウェル生田ビル502号室 Kanagawa, (JP)  |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (81) 指定国<br>AT (欧州特許), BE (欧州特許), CA, CH (欧州特許),<br>DE (欧州特許), DK (欧州特許), ES (欧州特許), FR (欧州特許),<br>GB (欧州特許), GR (欧州特許), IE (欧州特許), IT (欧州特許),<br>JP, LU (欧州特許), MC (欧州特許), NL (欧州特許),<br>PT (欧州特許), SE (欧州特許), US.   |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| 添付公開書類  | 国際調査報告書                |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |
| (54) Title: ALLOY TO BE PLATED, ITS PLATING METHOD AND PLATING SOLUTION<br><br>(54) 発明の名称 被ハンダづけ用合金及びそのメッキ方法とメッキ液<br><br>(57) Abstract<br><br>When an electronic component and a wiring board are connected to each other by soldering, the present invention uses, as an alloy to be plated, an alloy containing 0.01 to 90 wt% of palladium in lead, tin or their alloy as a thin film to be formed on a to-be-plated portion of the electronic component or the wiring board so as to effectively carry out the connection. Particularly preferred is an alloy containing 0.1 to 70 wt% of lead, 0.1 to 90 wt% of tin and 0.01 to 90 wt% of palladium. Furthermore, when this alloy further contains 0.1 to 20 wt% of phosphorus or 0.01 to 10 wt% of boron, the drop of solderability of the alloy due to heat can be much more reduced. When 0.1 to 20 wt% of indium is contained, the melting point of the alloy can be lowered and when 0.1 to 20 wt% of silver is contained, leaching can be reduced. This alloy to be plated is preferably formed on the to-be-plated portion by electrolytic or electroless plating by the use of a plating solution for the alloy to be plated which contains 0.001 to 2 mols/l of a palladium compound, 0.001 to 3 mols/l of a tin compound and or 0.001 to 2 mols/l of a lead compound. In the case of electroless plating, it is preferred to use a plating solution additionally containing 0.01 to 1 mol/l of a reducing agent. |                        |  |             |                |            |                        |  |  |               |  |  |  |  |  |   |  |        |         |

## (57) 要約

電子部品と配線基板などをハンダづけにより接続する際に、その接続を効果的に行うために電子部品もしくは配線基板の被ハンダづけ部上に薄膜として形成する被ハンダづけ用合金として、鉛もしくは錫又はそれらの合金にパラジウムを0.01～90重量%含有させた被ハンダづけ用合金を使用する。特に、0.1～70重量%の鉛、0.1～90重量%の錫、及び0.01～90重量%のパラジウムを含有するものが好ましい。この合金に、更に0.1～20重量%のリンもしくは0.01～10重量%のホウ素を含有させることにより、熱に対する合金のハンダづけ性の低下をより低減することが可能となる。更に、0.1～20重量%のインジウムを含有させた場合には、合金の融点を低下させることができ、また、0.1～20重量%の銀を含有させた場合には、ハンダ食われ量を小さくすることができる。この被ハンダづけ用合金は、0.001～2モル/lのパラジウム化合物、0.001～3モル/lの錫化合物及び/又は0.001～2モル/lの鉛化合物含む被ハンダづけ用合金メッキ液を用いて、被ハンダづけ部上に電解又は無電解メッキ法により形成することが好ましい。なお、無電解メッキ法の場合には、更に0.01～1モル/lの還元剤を含有するメッキ液を使用することが好ましい。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

|    |           |    |         |    |             |    |            |
|----|-----------|----|---------|----|-------------|----|------------|
| AM | アルメニア     | CZ | チェッコ共和国 | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NZ | ニュー・ジーランド  |
| AT | オーストリア    | DE | ドイツ     | KR | 大韓民国        | PL | ポーランド      |
| AU | オーストラリア   | DK | デンマーク   | KZ | カザフスタン      | PT | ポルトガル      |
| BB | バルバドス     | EE | エストニア   | LI | リヒテンシュタイン   | RO | ルーマニア      |
| BE | ベルギー      | ES | スペイン    | LK | スリランカ       | RU | ロシア連邦      |
| BF | ブルキナ・ファソ  | FI | フィンランド  | LT | リトアニア       | SD | スーダン       |
| BG | ブルガリア     | FR | フランス    | LU | ルクセンブルグ     | SE | スウェーデン     |
| BJ | ベナン       | GA | ガボン     | LV | ラトヴィア       | SI | スロヴェニア     |
| BR | ブラジル      | GB | イギリス    | MC | モナコ         | SK | スロヴァキア共和国  |
| BY | ベラルーシ     | GE | グルジア    | MD | モルドバ        | SN | セネガル       |
| CA | カナダ       | GN | ギニア     | MG | マダガスカル      | TD | チャード       |
| CF | 中央アフリカ共和国 | GR | ギリシャ    | ML | マリ          | TG | トゴ         |
| CG | コンゴ       | HU | ハンガリー   | MN | モンゴル        | TJ | タジキスタン     |
| CH | スイス       | IE | アイルランド  | MR | モーリタニア      | TT | トリニダード・トバゴ |
| CI | コート・ジボアール | IT | イタリア    | MW | マラウイ        | UA | ウクライナ      |
| CM | カメルーン     | JP | 日本      | NE | ニジェール       | US | 米国         |
| CN | 中国        | KE | ケニア     | NL | オランダ        | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CS | チェコスロヴァキア | KG | キルギスタン  | NO | ノルウェー       | VN | ヴェトナム      |

## 明 細 書

### 被ハンダづけ用合金及びそのメッキ方法とメッキ液

#### 技術分野

この発明は、鉛もしくは錫又はそれら双方を主体としてなる被ハンダづけ用合金に関する。より詳しくは、ハンダづけ性に優れ、また、そのハンダづけ性が熱や湿気などにより劣化しにくく、しかもハンダづけ時にフラックス処理が不要であり、従ってハンダづけ終了後にフラックスを洗浄除去するために一般的に使用されているようなフロンなどのフッ素系溶剤やトリクレンなどの塩素系溶剤の使用が不要となる被ハンダづけ用合金に関する。

#### 背景技術

電子部品と配線との接続に際して、従来からハンダづけが広く行われている。例えば、プリント配線基板においては、その基板上の被ハンダ部、例えば銅のスルーホールランドあるいはスルーホール内部表面上に、ハンダレベラー法あるいはディップソルダリング法により直接的にハンダ層を形成した後、抵抗素子などの電子部品のリードをスルーホールに挿入し、ハンダ浴に浸漬してハンダづけすることが行われている。

ところで、近年、プリント配線基板の配線密度が向上し、また、基板そのものが多層化する傾向にあり、そのため、スルーホール径が小さくなり、そのアスペクト比も高くなっている。このような高密度配線のプリント基板の場合、従来のハンダレベラー法やディップソルダリング法によりスルーホール内部面にハンダ層を形成しようとする、スルーホール内にハンダが詰まり、電子部品のリードをその中へ挿入できなくな

ったり、また、スルーホールランド間でハンダブリッジが形成されて短絡してしまうという問題があった。

また、従来のハンダレベラー法などにより形成されたハンダの表面は平滑ではなく凸状になっているために、プリント基板に電子部品をいわゆる面実装する場合には、電子部品が位置ずれしやすく、部品実装の自動化が困難であるという問題があった。

このため、高密度配線のプリント配線基板では、予めスルーホール内部表面などの被ハンダづけ部に電解メッキ法あるいは無電解メッキ法によりハンダ、錫、ニッケルあるいは金などの被ハンダづけ用金属の薄膜を形成するようになっている。そして、この後は従来と同様に電子部品のリードをスルーホールに挿入し、ディップソルダリング法などによりスルーホール内部にハンダを充填して電子部品と配線とを接続したり、あるいはまた、ハンダメッキされたリードを有する電子部品を被ハンダづけ用金属薄膜上に載せ、それをハンダリフロー炉内で加熱することにより電子部品と配線とを接続したりしている。

しかしながら、従来の被ハンダづけ用金属の中で、金は優れたハンダづけ性を有し、また、そのハンダづけ性が熱や湿気なその影響により劣化しにくいという長所を有するが、製造コストが高いという問題があった。

金以外の被ハンダづけ用金属は、ハンダづけ性が十分とはいえず、また、熱や湿気の影響でハンダづけ性が劣化しやすいという問題があった。

このハンダづけ性が熱や湿気の影響で劣化するという問題は、一般にハンダづけが被ハンダづけ用合金の薄膜形成直後に行われず、形成してから数か月後に行われる場合が多いという現状においては、非常に大きな問題となっている。

更に、無電解メッキ法により被ハンダづけ用金属薄膜を形成する場合、

ハンダメッキ液や錫メッキ液などの液安定性が低いという問題や、還元剤として塩化チタンやチオ尿素等を使用せざるを得ず、そのため被ハンダ付け用金属薄膜中にハンダづけ性に悪影響を与えるチタンやイオウが混入してしまうという問題があり、また、被ハンダづけ用金属薄膜の厚さをコントロールすることが難しく、特に厚づけすることが極めて困難であるという問題もあった。

また、従来の電解メッキ法又は無電解メッキ法で形成した被ハンダづけ用金属薄膜上にハンダづけを行う場合、被ハンダづけ用金属薄膜の酸化被膜などの汚れを除去するために、フラックス処理をしてからハンダづけを行い、その後で残存するフラックスを洗浄除去するという繁雑な操作が必要となるという問題があった。更に、フラックスを洗浄除去する際には、人体や地球環境に悪影響を与えるフロンなどのフッ素系溶剤やトリクレンなどの塩素系溶剤を使用しなければならないという問題があった。

この発明は、以上のような従来技術の問題点を解決しようとするものであり、ハンダづけ性に優れ、また、そのハンダづけ性が熱や湿気などにより劣化しにくく、しかもハンダづけ時にフラックス処理が不要であり、従ってハンダづけ終了後に残存するフラックスを洗浄除去するためのフッ素系溶剤や塩素系溶剤の使用が不要となる被ハンダづけ用合金を低コストで提供できるようにすることを目的とする。

#### 発明の開示

この発明者らは、鉛あるいは錫を主体とする被ハンダづけ用合金に、パラジウムを含有させることにより上述の目的が達成できることを見出し、この発明を完成させるに至った。

即ち、この発明は、鉛及び／又は錫を含有する被ハンダづけ用合金に

において、パラジウムを0.01～90重量%含有することを特徴とする被ハンダづけ用合金を提供する。

発明を実施するための最良の態様

以下、この発明を詳細に説明する。

この発明の被ハンダづけ用合金は、ハンダづけ性に優れた鉛もしくは錫、又はそれらの合金を主体として構成され、更にパラジウムを含有することを特徴としている。パラジウムを含有することにより、熱や湿気などによりハンダづけ性が実質的に劣化しない。しかもハンダづけ時にフラックス処理も不要となる。従って、ハンダづけ終了後に、フッ素系溶剤や塩素系溶剤によりフラックスを洗浄除去する必要がなくなる。

この発明の被ハンダづけ用合金におけるパラジウムの含有率は、0.01～90重量%、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは1～30重量%とする。パラジウムの含有率が0.01重量%未満であると、熱や湿気の影響によりハンダづけ性が劣化し易くなり、90重量%を超えると形成コストが上がり過ぎる等の欠点がある。

なお、この発明の被ハンダづけ用合金における鉛と錫との含有率は適宜設定することができる。従って、鉛と錫とのいずれか一方を含まなくてもよいが、ハンダとの密着性の点から、鉛を0.1～70重量%、好ましくは1～60重量%、錫を0.1～90重量%、好ましくは1～70重量%で含有することが好ましい。

この発明の被ハンダづけ用合金においては、上述した成分に加えて、必要に応じて他の元素を含有してもよい。そのような元素としては、インジウム、銀、銅、ニッケル、亜鉛、コバルト、鉄、マンガン、モリブデン、タングステン、金、カドミウム、アンチモン、ヒ素、ビスマス、チタン、タリウム、プラチナ、リン、ボロン、テルル、イオウ、イリジ

ウム、ガリウム、ゲルマニウム、クロム、ストロンチウム、タンタル、ニオブ、バナジウム、バリウム、リチウム、ルテニウム、ルビジウムなどを例示することができ、これらの二種以上を同時に含有してもよい。中でも、リンを0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%、あるいはホウ素を0.01～10重量%、好ましくは0.1～5重量%含有させると、ハンダづけ性が熱により劣化しにくくなる。また、インジウムを0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%含有させると合金の融点を低下させることができる。また、銀を0.1～20重量%、好ましくは1～10重量%含有させると被ハンダづけ用合金をハンダ浴に浸漬した際に、合金がハンダ浴に溶出してしまういわゆるハンダ食われの量が小さくなる。

この発明の被ハンダづけ用合金は常法により形成することができる。例えば、電解メッキ法や無電解メッキ法などの湿式メッキプロセスや、真空蒸着法やスパッタリング法やイオンプレーティング法等の乾式メッキプロセスにより薄膜状に形成することができる。なお、形成コストなどを考慮するとスパッタリング法などの乾式メッキプロセスよりも湿式メッキプロセスがより好ましい。

乾式メッキプロセスの場合には、パラジウムと鉛及び／又は錫からなる合金薄膜を直接形成してもよいが、パラジウム、鉛及び／又は錫の薄層を任意の順序で積層し、その後にアニール処理して各元素を互いに拡散させることにより形成することができる。中でも、パラジウム、鉛及び／又は錫の薄層を順次積層し、その後にアニール処理して各元素を互いに拡散させることにより形成すること好ましい。

湿式メッキプロセスのうち電解メッキ法によりこの発明の被ハンダづけ用合金を形成する場合、一般に、0.001～2モル/l、好ましくは0.01～0.5モル/lのパラジウム化合物と、0.001～2

モル／１、好ましくは０．０１～０．５モル／１の鉛化合物及び／又は  
０．００１～３モル／１、好ましくは０．０１～１モル／１の錫化合物  
とを含有する被ハンダづけ用合金メッキ液を使用し、０．１～１０  
 $\text{A}/\text{dm}^2$ 、好ましくは１～５ $\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度で、 $\text{pH}$ １～１３、  
好ましくは２～９、温度１０～９０℃、好ましくは１５～５０℃という  
条件で行うことができる。また、このような電解メッキ液には、通常の  
錯化剤や $\text{pH}$ 調整剤などを必要に応じて添加することができる。

プリント基板中に存在する通電の取れない独立回路に対してこの発明  
の被ハンダづけ用合金からなる薄膜を形成する場合、あるいは電解メッ  
キ法ではスルーホール内部表面にメッキできない部分が生じたり、回路  
間にブリッジが形成されてしまうような小さい径のスルーホールや狭い  
回路パターン幅のプリント配線基板などに対してこの発明の被ハンダづ  
け用合金からなる薄膜を形成する場合には、湿式メッキプロセスのうち  
の無電解メッキ法により形成することが好ましい。この場合には、一般  
に、０．００１～２モル／１、好ましくは０．０１～０．５モル／１の  
パラジウム化合物と、０．００１～２モル／１、好ましくは０．０１～  
０．５モル／１の鉛化合物及び／又は０．００１～３モル／１、好まし  
くは０．０１～１モル／１の錫化合物と、０．０１～１モル／１、好ま  
しくは０．１～０．５モル／１の還元剤とを含有する被ハンダづけ用合  
金無電解メッキ液を使用し、 $\text{pH}$ １～１３、好ましくは３～１０、温度  
３０～９５℃、好ましくは４０～９３℃という条件で行うことができる。  
また、このような無電解メッキ液には、必要に応じて種々の添加剤、例  
えば、クエン酸、リンゴ酸、それらのアルカリ金属塩などの錯化剤や、  
アンモニウム、塩化アンモニウムなどの $\text{pH}$ 調整剤を添加することがで  
きる。

このような被ハンダづけ用合金を形成するための無電解メッキ液の場



合、その液に含まれているパラジウム化合物が電離して生成したパラジウムイオンが、還元反応を加速して被ハンダづけ用合金のメッキ速度を格段と向上させることができる。従って、温度や金属塩濃度等を調整することにより  $1 \sim 20 \mu\text{m/hr}$  という広い範囲でメッキ速度をコントロールすることができるようになる。

上述した湿式プロセスにおいて使用できるパラジウム化合物としては、従来から湿式プロセスにおいて使用されているような化合物を使用することができ、例えば塩化パラジウム、スルファミン酸パラジウム、メタンスルホン酸パラジウム等を使用することができる。

また、鉛化合物及び錫化合物としても、従来から湿式メッキプロセスにおいて使用されているような化合物を使用することができ、例えば鉛化合物としては、塩化鉛、スルファミン酸鉛、ホウフッ化鉛などを例示することができ、また、錫化合物としては、塩化第一錫、スルファミン酸錫、ホウフッ化錫などを使用することができる。

還元剤としては従来から無電解メッキ法において使用されている公知のものを使用することができ、例えば、ヒドラジン、ホルマリン、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン  $[(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3]$ 、水素化ホウ素ナトリウムなどを使用することができる。

なお、還元剤として次亜リン酸ナトリウムを使用した場合には合金中にリン元素が共析し、水素化ホウ素ナトリウムやジメチルアミンボラン  $[(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3]$  などのホウ素系還元剤を使用した場合にはホウ素元素が共析する。この場合には、前述したように被ハンダづけ用合金のハンダづけ性の熱に対する耐性を向上させることができる。

なお、電解又は無電解メッキ法によりこの発明の被ハンダづけ用合金を、銅スルーホールなどの被ハンダづけ部表面上に形成する場合には、一般的な下地処理を被ハンダづけ部表面に予め施しておくことが好まし

い。

以上説明したように、この発明の被ハンダづけ用合金はパラジウムを0.01～90重量%で含有するので、ハンダづけ性に優れ、そのハンダづけ性が熱や湿気などに対して劣化しにくくなり、しかもハンダづけ時にフラックス処理が不要となる。従って、フラックスを洗浄除去するためのフッ素系溶剤や塩素系溶剤の使用が不要となる。

また、被ハンダづけ用合金を無電解メッキ法により製造する場合には、メッキ液中に存在するパラジウムイオンが還元反応を促進し、広い範囲でメッキ速度をコントロールすることが可能となる。

## 実施例

以下、この発明を実施例により具体的に説明する。

### 実施例1

塩化パラジウム(0.1g/l)、塩化第一錫(50g/l)、スルファミン酸鉛(10g/l)、クエン酸ナトリウム(50g/l)及び次亜リン酸ナトリウム(50g/l)を含有する水溶液に、スルファミン酸を添加してそのpH値を4.5とすることにより無電解メッキ液を調製した。

得られた無電解メッキ液の温度を70℃とし、攪拌しながらその液中に、常法により表面を清浄化した鉄板(長さ100mm、幅50mm、厚さ1mm)を浸漬して、その表面に10μmの厚みの被ハンダづけ用合金を形成した。得られた被ハンダづけ用合金の組成は、パラジウム8重量%、鉛20重量%、錫63重量%及びリン3重量%であった。

この被ハンダづけ用合金のハンダづけ性を、以下に説明するように、形成直後(大気中に2日暴露後)と劣化加速試験後[加熱試験後(大気中、100℃で16時間加熱後)、湿潤試験後(40℃、90～95%

RH条件下に2週間放置後)、大気暴露試験後(大気中に1か月放置後)に、それぞれ以下のようにハンダ広がり試験を行うことにより評価した。

#### ハンダ広がり試験

鉄板上に形成された被ハンダづけ用合金上に、ハンダペレット(面積 $10\text{mm}^2$ 、厚さ $1\text{mm}$ )10個を互いに離して載置し、全体を $250^\circ\text{C}$ に設定した恒温槽中で5分間加熱してハンダペレットを溶融させた。そして、被ハンダづけ用合金上に広がったハンダの面積をプランメーターでそれぞれ測定し、それらの平均値をハンダ広がり面積とした。この場合、ハンダ広がり面積が広いほどハンダづけ性が良好なことを示している。なお、この試験においてはフラックスは使用していない。得られた結果を表1に示す。

表1

|      | ハンダ広がり面積 [ $\text{mm}^2$ ] |         |       |         |
|------|----------------------------|---------|-------|---------|
|      | 形成直後                       | 劣化加速試験後 |       |         |
|      |                            | 耐熱試験後   | 湿潤試験後 | 大気暴露試験後 |
| 実施例1 | 13.6                       | 13.1    | 12.8  | 13.0    |
| 比較例1 | 14.7                       | 9.2     | 9.1   | 8.9     |
| 比較例2 | 8.2                        | 7.0     | 7.0   | 7.0     |

表1から明らかなように、実施例の被ハンダづけ用合金は形成直後に良好なハンダづけ性を示し、更に劣化加速試験後においてもハンダづけ

性がほとんど変化しなかった。

#### 比較例1

従来から被ハンダづけ用合金を製造するために広く用いられているスロットレット浴（20℃、pH2.0、レイホルド社製）を使用して、実施例1と同様の鉄板に10μm厚の被ハンダづけ用合金を電解メッキ法（1.5A/dm<sup>2</sup>）により形成した。得られた合金の組成は、鉛39重量%及び錫61重量%であった。

得られた合金について実施例1と同様にハンダづけ性を評価した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、形成直後は良好なハンダづけ性を示しているが、劣化加速試験後にはハンダづけ性が大きく低下した。

#### 比較例2

硫酸ニッケル（10g/l）、クエン酸ナトリウム（30g/l）及び次亜リン酸ナトリウム（10g/l）を含有する水溶液に硫酸を添加して、そのpHを4.6とし、無電解メッキ液を調製した。このメッキ液を攪拌しながら、このメッキ液中に実施例1と同様の鉄板を浸漬して、鉄板上に10μm厚のリン含有ニッケル（ニッケル91重量%、リン9重量%）を形成した。

得られたリン含有ニッケルについて実施例1と同様にハンダづけ性を評価した。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、形成直後からハンダづけ性が十分でなく、劣化加速試験後には更にハンダづけ性が低下した。

#### 実施例2

塩化パラジウム（0.5g/l）、塩化鉛（40g/l）、塩化第一錫（20g/l）、クエン酸ナトリウム（30g/l）及び次亜リン酸ナトリウム（60g/l）を含有する水溶液にクエン酸を添加して、そ

のpHを4.5とすることにより無電解メッキ液を調製した。

これとは別に、ハンダレベラー法によりハンダメッキを施すと目詰まりしてしまう銅スルーホール(0.3mm径)と銅スルーホールランドとを有する厚さ5mmのプリント基板を用意し、これに対して常法により下地処理を施した後、全体を先に調製した無電解メッキ液に20～30分間、浸漬してスルーホール内部及びスルーホールランドの表面に均一な厚さ(約3 $\mu$ m)の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成は、パラジウム2重量%、鉛33重量%、錫62重量%及びリン3重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。

被ハンダづけ用合金がスルーホール内部表面に形成されたプリント基板のスルーホールに、0.13mm径のワイヤーリードを有する電子部品の当該リードを基板の表側から挿入した。この基板を260℃のハンダ浴に、その裏面がハンダ浴に接するように5秒間浮かべた。その結果、スルーホール内部にハンダが隙間無くきっちりと充填され、高い接合強度で電子部品を電氣的にプリント基板に接続できた。

また、リードにハンダメッキが施された別の電子部品を、スルーホールランド上に載置し、全体をハンダリフロー炉内で加熱したところ、位置ずれもなく、電子部品をスルーホールランドに高い接合強度で電氣的に表面実装することができた。

### 実施例3

塩化パラジウム(0.5g/l)、メタンスルホン酸鉛(30g/l)、メタンスルホン酸錫(30g/l)、リンゴ酸ナトリウム(30g/l)、及び次亜リン酸ナトリウム(50g/l)を含有する水溶液に、メタンスルホン酸を添加して、そのpHを4.0とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、80℃で実施例2と同様のプリント基板を30分間浸漬することにより、そのスルーホール内部表面などに約3 $\mu$ m厚の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成は、パラジウム2重量%、鉛36重量%、錫59重量%及びリン3重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例2と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例4

塩化パラジウム(0.1g/l)、スルファミン酸鉛(20g/l)、メタンスルホン酸錫(30g/l)、クエン酸ナトリウム(30g/l)、及び次亜リン酸ナトリウム(30g/l)を含有する水溶液にスルファミン酸を添加して、そのpHを3.0とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、90℃で実施例2と同様のプリント基板を30分間浸漬することにより、そのスルーホール内部表面などに約3 $\mu$ m厚の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成は、パラジウム1重量%、鉛29重量%、錫67重量%及びリン3重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例2と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例5

塩化パラジウム(0.1g/l)、塩化鉛(20g/l)、塩化第一錫(10g/l)、塩化アンモニウム(20g/l)、クエン酸(30g/l)、及びジメチルアミンボラン(3g/l)を含有する水溶液にアンモニア水を添加して、そのpHを9.0とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、60℃で実施例2と同様のプリント基板を30分間浸漬することにより、そのスルーホール内部表面などに約3 $\mu$ m厚の被

ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成はパラジウム0.3重量%、鉛32重量%、錫67.5重量%及びホウ素0.2重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例2と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例6

塩化パラジウム(0.1g/l)、ホウフッ化鉛(20g/l)、ホウフッ酸(50g/l)、クエン酸(20g/l)、及びジメチルアミンボラン(3g/l)を含有する水溶液にアンモニア水を添加して、そのpHを4.2とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、60℃で実施例2と同様のプリント基板を30分間浸漬することにより、そのスルーホール内部表面などに約3μm厚の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成はパラジウム1.2重量%、鉛87重量%、及びホウ素0.3重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例2と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例7

塩化パラジウム(0.5g/l)、メタンスルホン酸錫(30g/l)、メタンスルホン酸(50g/l)、及びジメチルアミンボラン(5g/l)を含有する水溶液にアンモニア水を添加して、そのpHを4.5とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、60℃で実施例2と同様のプリント基板を30分間浸漬することにより、そのスルーホール内表面などに約3μm厚の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成は、パラジウム1.0重量%、錫98.5重量%及びホウ素0.5重量%であった。得られた合金は実施例1と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例2

と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例 8

塩化パラジウム (0.1 g/l)、ホウフッ化鉛 (10 g/l)、ホウフッ化錫 (10 g/l)、ホウフッ化銀 (3 g/l)、ホウフッ酸 (100 g/l)、及び次亜リン酸ナトリウム (10 g/l) を含有する水溶液に水酸化ナトリウムを添加して、その pH を 4.0 とすることにより無電解メッキ液を調製した。

このメッキ液に、90℃で実施例 2 と同様のプリント基板を 30 分間浸漬することにより、そのスルーホール内表面などに約 3  $\mu$ m 厚の被ハンダづけ用合金を形成した。得られた合金の組成は、パラジウム 4 重量%、鉛 38 重量%、錫 48 重量%、銀 7 重量%及びリン 3 重量%であった。得られた合金は実施例 1 と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例 2 と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例 9

塩化パラジウム (1 g/l)、ホウフッ化鉛 (5 g/l)、ホウフッ化錫 (10 g/l)、及びホウフッ酸 (100 g/l) を含有する水溶液に、水酸化ナトリウムを添加して pH を 4.5 として電解メッキ液を調製した。このメッキ液を用いて、実施例 2 と同様のプリント基板に、約 3  $\mu$ m 厚の被ハンダづけ用合金を電解メッキ法 (20℃、10 分、1 A/dm<sup>2</sup>) により形成した。得られた合金の組成は、パラジウム 3 重量%、鉛 32 重量%及び錫 65 重量%であった。得られた合金は実施例 1 と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例 2 と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。また、被ハンダづけ用合金の薄膜が形成された同様のプリント基板を、大気中、150℃で 20 時間加熱した後でも実施例 2 と同様に高い接合強度で電子部品



と電氣的に接続することができた。

#### 実施例 10

塩化パラジウム (1 g/l)、スルファミン酸鉛 (10 g/l)、塩化第一錫 (10 g/l)、スルファミン酸インジウム (10 g/l)、及びスルファミン酸 (50 g/l) を含有する水溶液に、水酸化ナトリウムを添加して pH を 4.0 として電解メッキ液を調製した。このメッキ液を用いて、実施例 2 と同様のプリント基板に、約 3  $\mu$ m 厚の被ハンダづけ用合金を電解メッキ法 (40°C、10 分、1 A/dm<sup>2</sup>) により形成した。得られた合金の組成は、パラジウム 2 重量%、鉛 32 重量%、錫 29 重量% 及びインジウム 37 重量% であった。得られた合金は実施例 1 と同様に優れたハンダづけ性を示した。また、実施例 2 と同様に高い接合強度で電子部品と電氣的に接続することができた。

#### 実施例 11

ガラス基板に、スパッタリング法により 1  $\mu$ m 厚のパラジウム、1  $\mu$ m 厚の鉛及び 1  $\mu$ m 厚の錫を順次積層し、これを窒素ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気下、200°C で 30 分間、アニール処理をすることにより各元素を互いに拡散させて約 3  $\mu$ m 厚の被ハンダづけ用合金を形成した。その後、この合金をフォトリソグラフィ法によりパターンニングし、残存する合金の上に、実施例 2 と同様に電子部品を表面実装したところ、高い接合強度で電氣的に表面実装することができた。

#### 産業上の利用性

この発明の被ハンダづけ用合金は、ハンダづけ性に優れ、また、そのハンダづけ性が熱や湿気などにより劣化しにくく、しかもハンダづけ時にフラックス処理が不要であり、従ってフラックスを洗浄除去するためのフッ素系溶剤や塩素系溶剤の使用が不要となる。従って、ハンダづけ

により種々の電子部品と配線基板とを接合強度高く接続する際に、電子部品や配線基板の被ハンダづけ部に予め薄膜状に形成しておく合金として特に有用である。

## 請 求 の 範 囲

1. 鉛及び／又は錫を含有する被ハンダづけ用合金において、パラジウムを0.01～90重量％含有することを特徴とする被ハンダづけ用合金。
2. 0.1～70重量％の鉛及び0.1～90重量％の錫を含有する請求の範囲第1項に記載の被ハンダづけ用合金。
3. 更に、0.1～20重量％のリンを含有する請求の範囲第1又は2項に記載の被ハンダづけ用合金。
4. 更に、0.01～10重量％のホウ素を含有する請求の範囲第1又は2項に記載の被ハンダづけ用合金。
5. 更に、0.1～20重量％のインジウムを含有する請求の範囲第1～4項のいずれに記載の被ハンダづけ用合金。
6. 更に、0.1～20重量％の銀を含有する請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の被ハンダづけ用合金。
7. 0.001～2モル／lのパラジウム化合物、0.001～3モル／lの錫化合物及び／又は0.001～2モル／lの鉛化合物を含んでなることを特徴とする被ハンダづけ用合金メッキ液。
8. 更に、0.01～1モル／lの還元剤を含有する請求の

範囲第7項記載の被ハンダづけ用合金メッキ液。

9. 請求の範囲第7項に記載の被ハンダづけ用合金メッキ液を用い、 $0.1 \sim 10 \text{ A/dm}^2$ 、 $\text{pH} 1 \sim 13$ 、温度 $10 \sim 90^\circ\text{C}$ という条件で電解メッキすることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の被ハンダづけ用合金の製造方法。

10. 請求の範囲第8項に記載の被ハンダづけ用合金メッキ液を用い、 $\text{pH} 1 \sim 13$ 、温度 $30 \sim 95^\circ\text{C}$ という条件で無電解メッキすることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の被ハンダづけ用合金の製造方法。

11. 乾式メッキプロセスにより、パラジウム、鉛及び／又は錫を任意の順序で積層し、その後にアニールすることにより各元素を互いに拡散させることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の被ハンダづけ用合金の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP93/00129

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl.<sup>5</sup> C22C13/00, C22C11/06, C22C5/04,  
C23C30/00, B23K1/20, H05K3/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl.<sup>5</sup> C22C13/00, C22C11/06, C22C5/04,  
C23C30/00, B23K1/20, H05K3/42

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1993  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1993

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A         | JP, A, 52-16432 (Sumitomo Electric Industries, Ltd.),<br>February 7, 1977 (07. 02. 77),<br>(Family: none) | 1-11                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 31, 1993 (31. 03. 93)

Date of mailing of the international search report

April 13, 1993 (13. 04. 93)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office  
Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

| <p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. C 22 C 13 / 00, C 22 C 11 / 06, C 22 C 5 / 04, C 23 C 30 / 00, B 23 K 1 / 20, H 05 K 3 / 42</p>  |  |                  |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |
|---|--|------------------|-----------------|-----------------------------------|------------------|---|--|------|-------------------------------------|-----------------------------------|---|--|
| <p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int. Cl. C 22 C 13 / 00, C 22 C 11 / 06, C 22 C 5 / 04, C 23 C 30 / 00, B 23 K 1 / 20, H 05 K 3 / 42</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <p>日本国実用新案公報 1926-1993年</p> <p>日本国公開実用新案公報 1971-1993年</p> <p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>   |  |                  |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |
| <p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の<br/>カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する<br/>請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP, A, 52-16432 (住友電気工業株式会社)<br/>7. 2月. 1977 (07. 02. 77) (ファミリーなし)</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの</p> <p>「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの</p> <p>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)</p> <p>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</p> <p>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</p> <p>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</p> <p>「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p> <table border="1"> <tr> <td> <p>国際調査を完了した日</p> <p>31. 03. 93</p> </td> <td> <p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.04.93</p> </td> </tr> <tr> <td> <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> </td> <td> <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>大橋 賢一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線</p> </td> </tr> </table> |  |                  | 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する<br>請求の範囲の番号 | A | JP, A, 52-16432 (住友電気工業株式会社)<br>7. 2月. 1977 (07. 02. 77) (ファミリーなし) | 1-11 | <p>国際調査を完了した日</p> <p>31. 03. 93</p> | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.04.93</p> | <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p> | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>大橋 賢一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線</p> |
| 引用文献の<br>カテゴリー*   | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |
| A   | JP, A, 52-16432 (住友電気工業株式会社)<br>7. 2月. 1977 (07. 02. 77) (ファミリーなし) | 1-11             |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |
| <p>国際調査を完了した日</p> <p>31. 03. 93</p>   | <p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.04.93</p>                                  |                  |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |
| <p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁 (ISA/JP)</p> <p>郵便番号100</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>   | <p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>大橋 賢一</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線</p>   |                  |                 |                                   |                  |   |  |      |                                     |                                   |   |  |